

Composition cosmétique et procédé pour le traitement des matières  
kératiniques, comprenant un composé photodimérisable.

5

La présente invention concerne d'une manière générale une composition cosmétique comprenant au moins un actif cosmétique et au moins un matériau photodimérisable permettant la réalisation d'un dépôt de matière sur les matières kératiniques, et en particulier sur les cheveux, qui soit rémanent au lavage, dont la localisation est contrôlée de façon précise, susceptible d'apporter durablement des propriétés cosmétiques aux matières kératiniques, et démaquillable à tout moment.

La résistance d'un dépôt de matière au lavage peut être apportée par une faible solubilité du dépôt dans les milieux détergents aqueux.

Le fait de provoquer la réticulation par action de la lumière (photoréticulation) permet de réticuler sélectivement un dépôt, en particulier sur des zones spécifiques des matières kératiniques préalablement enduites de la composition photoréticulable, et de créer ainsi un dépôt durable sur certaines zones et pas d'autres. Les parties non irradiées du dépôt (par exemple couvertes à l'aide d'un masque), et donc non réticulées, restent solubles. Elles peuvent alors être aisément enlevées lors d'un rinçage ou d'un shampoing suivant l'irradiation. Il devient ainsi possible, par exemple, de créer des motifs sur les matières kératiniques et des images en utilisant des « pochoirs » et des masques divers avec une composition photoréticulable, par exemple colorée, ou encore de ne traiter que des zones particulières sensibilisées, comme les pointes dans le cas des cheveux, avec une composition conditionnante ou autre.

Il est connu de l'homme du métier d'utiliser des matériaux photoréticulables tels que les matériaux issus de monomères vinyliques, et notamment les monomères (méth)acrylates.

Ainsi, le Brevet US 5,300,285 décrit un procédé d'ondulation du cheveu et une composition pour la mise en œuvre de ce procédé, et notamment une composition neutralisante à base de silicone, comportant une silicone à fonction vinyle, un photoinitiateur à radicaux libres et un solvant. Cette composition agit comme un substitut des solutions neutralisantes à base de peroxyde d'hydrogène lorsqu'elle est appliquée sur

les cheveux après un processus de déformation permanente du cheveu et de photoréticulation de la composition. Cette composition a l'avantage de fonctionner simultanément comme un agent de réticulation de la kératine, tout en conférant au cheveu des avantages tels qu'un conditionnement et un

5

10

15

20

25

30

35

toucher doux. La photoréticulation de la composition est déclenchée par le photoinitiateur (généralement un dérivé d'acétophénone), qui libère un radical sous une irradiation dans le domaine de l'UVA (350-385 nm).

5 Dans d'autres domaines cosmétiques, comme les vernis à ongles, on cherche également des compositions résistantes aux diverses attaques, comme l'eau ou les chocs mécaniques, ainsi que des compositions procurant de la brillance et une longue tenue.

Malheureusement, la photopolymérisation de la silicone à fonction vinyle en présence d'un photoinitiateur conduit à une photoréticulation  
10 irréversible de la silicone à fonction vinyle. En d'autres termes, une fois photoréticulé, le dépôt ne peut pas être aisément et à tout moment enlevé du cheveu.

De plus, outre les aspects toxicologiquement défavorables de ces monomères et du photoinitiateur, les compositions contenant ces matériaux  
15 issus de monomères vinyliques sont connues pour être instables, en particulier à cause de leur sensibilité à l'oxygène et à l'humidité. Par ailleurs, la photoréticulation est parfois obtenue avec une irradiation prolongée, d'où des risques de dégradation des cheveux sous l'action des UV.

Enfin, le brevet japonais JP 09249812 décrit des réseaux  
20 interpénétrants contenant des molécules formant des chélates et leurs utilisations, et plus particulièrement des compositions contenant des polymères de type polyvinyle acétate partiellement saponifiés à groupements stilbazolium, réticulé et contenant des agents chélatants. Ce matériau péalablement réticulé peut ensuite être utilisé tel quel dans des applications  
25 médicales ou cosmétiques. Toutefois, il n'est pas fait mention dans ce brevet (JP 09249812) d'application d'une composition contenant des polymères non réticulés sur les cheveux ou la peau avant irradiation.

La présente invention a donc pour objectif de fournir une composition cosmétique qui, après application sur les matières kératiniques, en particulier  
30 sur les fibres kératiniques telle que les cheveux, est photoréticulée de manière éventuellement réversible, et résulte en un dépôt réticulé qui ne se resolubilise pas, est rémanent au lavage et ne dégrade la fibre kératinique, garantissant ainsi la durabilité des effets cosmétiques apportés par ce dépôt.

Par photoréticulation réversible d'un matériau ou d'une composition,  
35 on entend, au sens de la présente demande, une réticulation par action de la

lumière du matériau ou de la composition, résultant en un dépôt qui peut être à tout moment et aisément enlevé du cheveu. Ainsi, une irradiation dans le domaine UVB (autour de 250 nm) conduit à la reformation des doubles liaisons d'origine et à la disparition de la réticulation.

5 En particulier, la présente invention a pour objet une composition cosmétique pour le traitement des matières kératiniques comprenant au moins un actif cosmétique, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un composé comportant au moins un groupement photodimérisable, ce composé présentant une masse moléculaire supérieure à 500g/mol.

10 Avantageusement, dans les compositions de l'invention, le composé comportant au moins un groupement photodimérisable présente une masse moléculaire supérieure à 700 g/mol, plus avantageusement supérieure à 850 g/mol, et encore plus préférentiellement supérieure à 1 000 g/mol.

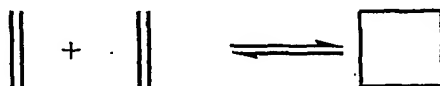
15 Par actif cosmétique, on entend, au sens de la présente invention, tout composé actif ayant une activité cosmétique ou dermatologique.

Par groupement photodimérisable, on entend, au sens de la présente invention, un groupement chimique conduisant à des réactions de photodimérisation sous irradiation.

20 Par photodimérisation, on entend, au sens de la présente invention une réaction chimique entre deux doubles liaisons (de type 2 + 2) ou deux paires de doubles liaisons (de type 4 + 4).

Le cas d'une réaction entre deux doubles liaisons peut se schématiser de la manière suivante :

25



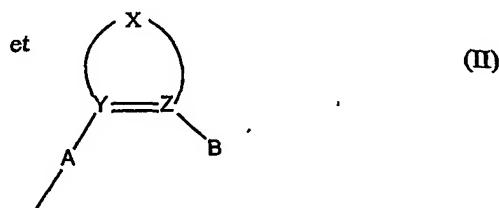
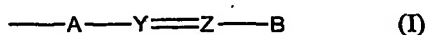
30 Ces réactions de photodimérisation sont définies dans le document « Advanced Organic Chemistry, J Marck, 4<sup>th</sup> édition, Wiley Interscience, NY 1992, p 855 ».

Les matériaux possédant des groupements photodimérisables selon l'invention présentent l'avantage d'être stables vis à vis de l'oxygène, de l'humidité, et de la chaleur, et de conduire à une réticulation réversible.

En outre, les groupements photodimérisables selon l'invention sont très photosensibles. Par conséquent, une irradiation même de faible énergie conduit à une réticulation rapide et efficace du matériau, ce qui, dans le cas d'une application en cosmétique, induit une irradiation de courte durée et de faible énergie qui n'entraîne pas de dégradation des matières kératiniques. Ceci est spécialement avantageux pour une application capillaire ou en vernis à ongles.

De préférence, les groupements photodimérisables utilisables selon l'invention sont choisis parmi les radicaux monovalents de formules :

10



dans lesquelles :

- Y et Z désignent indépendamment l'un de l'autre un atome de carbone ou d'azote,
- A est un groupe de liaison divalent choisi parmi les radicaux alkylènes, les radicaux cycloaromatiques, les radicaux hétérocycliques, les radicaux carbonyles, les radicaux alcénylènes et leurs combinaisons,
- B est un groupe monovalent choisi parmi les radicaux alkyles, les radicaux cycloaromatiques, les radicaux hétérocycliques, les radicaux carbonyles, les radicaux alcényles et leurs combinaisons,
- X est un groupe divalent choisi parmi les radicaux alkylènes, les radicaux cycloaromatiques, les radicaux hétérocycliques, les radicaux carbonyles, les radicaux alcénylènes et leurs combinaisons, et

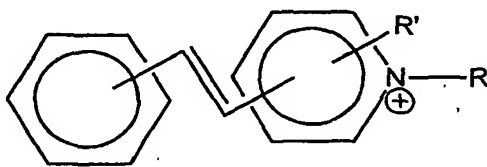
chacun des groupes cités pouvant éventuellement être substitué par un ou plusieurs groupements choisi(s) parmi les groupements alkyles, hydroxy, amino, mono ou dialkylamino, halogènes, aryles, carboxy,

alcoxy, alcoxycarbonyles, hydrogénocarbonyles, sulfonato, amide, et acyles.

Les groupements dimérisables selon l'invention sont notamment ceux cités dans les brevets US-2,811,510, EP 0 313 220, EP 0 313 221, EP 092 901, GB 2 030 575 et GB 2 076 826, ainsi que dans les articles « Chemical review Vol 83,5 1983, p 507 » « Polym, Paint colour Journal 1988, 178, p 209 » et « Current Trends in Polymer Photochemistry, Ellis Morwood edition, NY, 1995 ».

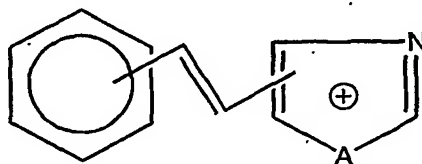
A titre d'exemple, on peut plus particulièrement citer les groupements photodimérisables choisis parmi les radicaux monovalents des composés suivants :

- stilbène,
- styrylpyridinium (stilbazolium) de formule :



où

- R représente l'atome d'hydrogène, un groupement alkyle ou hydroxyalkyle, et
- R' représente l'atome d'hydrogène ou un groupement alkyle,
- styrylazolium de formule :



où A désigne un atome de soufre, un atome d'oxygène, ou un groupement NR' ou C(R')<sub>2</sub>, R et R' étant tels que définis précédemment,

- styrylpyrazine,
- chalcone,
- (thio)cinnamate et (thio)cinnamamide,
- maléimide,

- (thio)coumarine,
- thymine,
- uracile,
- butadiène
- 5 - anthracène,
- pyridone,
- pyrrolizine,
- sels d'acridizinium,
- furanone,
- 10 - phénylbenzoxazole, et
- leurs dérivés.

De tels groupements chimiques possèdent des doubles liaisons activées, de sorte que la photodimérisation de ces doubles liaisons se déclenche spontanément dans le domaine de l'UVA, sans nécessiter de photoinitiateur.

Avantageusement, dans les compositions de l'invention, le composé comportant au moins un groupement photodimérisable est un polymère. Plus avantageusement encore, il se présente sous la forme de particules, en particulier de particules dispersées.

Par photoinitiateur, on entend, au sens de la présente invention, un composé qui initie la réaction de photodimérisation et libère un radical sous une irradiation, notamment dans le domaine de l'UV.

Par conséquent, lorsque la composition selon l'invention comprend un composé comportant au moins un groupement photodimérisable choisi parmi les groupements photodimérisables précédemment cités, elle est de préférence exempte de photoinitiateur.

Les composés à groupement(s) photodimérisable(s) selon l'invention ne sont de préférence pas des colorants.

Les groupements photodimérisables selon l'invention peuvent être facilement greffés sur tout type de composé support.

Avantageusement, le composé support est une charge formant une particule.

Par particules, on englobe les particules minérales et les particules organiques. Les particules minérales peuvent être constituées par les oxydes, les oxydes dihydrates, les hydroxydes, les carbonates, les sulfures, les silicates, les phosphates de silicium, de calcium, de magnésium, de zinc, d'aluminium, de titane, de zirconium, de cérium, les nacres, les micas, les particules constituées par des métaux natifs, c'est-à-dire les métaux alcalins, les métaux alcalinoterreux, les métaux de transitions, les métaux de terres rares, enrobés ou non et leurs alliages. Parmi les métaux, sont préférés l'aluminium, le cuivre, l'argent, l'or, l'indium, le fer, le platine, le nickel, le molybdène, le silicium, le titane, le tungstène, l'antimoine, le palladium, le cadmium, le zinc, l'étain, le sélénium et leurs alliages. Parmi la précédente liste sont préférés l'or, l'argent, le palladium et le platine et leurs alliages, l'argent et l'or étant les métaux préférés.

Les particules organiques peuvent être constituées par les latex, le polystyrène, les dérivés de polystyrène, des silicones, des polymères fluorés, le polypropylène, le polyéthylène, l'acide poly(méth)acrylique, le polyméthacrylate, le polyuréthane, le polyamide, le polycarbonate, le chlorure de polyvinyle, l'acétate de polyvinyle, les fluoropolymères, les polyéthylènes, le polypropylène, le polysobutylène, poly(1-butylène), les copolymères et mélanges des polymères cités, l'alkyl cellulose, l'hydroxyalkyle cellulose, les éthers de cellulose, les esters de cellulose, l'hydroxypropylcellulose, l'hydroxypropyldextran, l'hydroxypropylméthyl cellulose, l'acétate de cellulose, le carboxyéthylcellulose, le sulfate de cellulose, le sulfate de dextran, l'alcool polyvinylique, le polyéthylène oxyde, le chlorure de polyvinyle, le polyvinylpyrrolidone.

Les particules de polystyrène sont disponibles commercialement chez Polyscience Inc (Warrington, PA) ou Duke Scientific Corporation (Palo Alto, CA).

Ces particules organiques peuvent être réticulées à l'aide de réticulants comme par exemple, le divinylbenzène, le glutaraldéhyde, le 1,4-bis(acryloyl)pipérazine, les carbodiimides, le N-hydroxysuccinimide et

dérivés, la divinylsufone, le dithiobis(succinimidyl)propionate, le N-succinimidyl-3-(2-pyridyldithio)propionate.

5 De préférence, le composé support est choisi parmi les polymères, et encore plus préférentiellement parmi les polymères poly(vinylques) et les polydiorganosiloxanes.

Parmi les polymères poly(vinylques), les poly(acétate de vinyle), de préférence partiellement saponifiés, sont particulièrement préférés.

10 Le (ou les) composé(s) comportant au moins un groupe photodimérisable selon l'invention sont avantageusement, ainsi un polymère soluble ou dispersé dans la composition, ou, plus avantageusement encore, un polymère adsorbé sur des particules de polymère, elles-mêmes dispersées dans la composition. Dans ce dernier cas, les particules de  
15 polymère sont très préférentiellement, des particules de polymères vinylques, et mieux des particules de poly(acétate) de vinyle.

L'invention vise tout particulièrement, comme composé(s) comportant au moins un groupe photodimérisable, des dispersions aqueuses d'un polymère de type polyvinylacétate partiellement saponifié et portant des  
20 groupes stilbazolium, mis en présence, notamment mélangé, avec des particules de polyvinylacétate.

Le matériau photodimérisable peut également former tout ou partie d'un matériau de type core/shell tel que défini dans la demande FR 2 838 052, déposée par la Demanderesse.

25 Le (ou les) composé(s) comportant au moins un groupe photodimérisable selon l'invention représente(nt) de préférence 0,01 à 25 %, mieux 0,1 à 20 %, et mieux encore 1 à 15% du poids total de la composition.

La composition cosmétique selon l'invention peut, en outre,  
30 comprendre une quantité efficace d'au moins un photosensibilisateur.

Par photosensibilisateur, on entend au sens de la présente invention, un ingrédient qui modifie la longueur d'onde de l'irradiation, déclenchant ainsi la réaction de photodimérisation.

Par exemple, la photodimérisation de groupements diméthylmaléimide  
35 est déclenchée par une irradiation centrée sur la gamme de longueur d'onde

allant de 270 à 300 nm. En présence d'un photosensibilisateur tel que la thioxanthone, la photodimérisation devient effective avec une irradiation centrée sur le domaine de longueur d'onde allant de 360 à 430 nm.

5 Parmi les photosensibilisateurs utilisables selon l'invention, on peut notamment citer la thioxanthone, le rose de Bengale, la phloxine, l'éosine, l'érythrosine, la fluorescéine, l'acriflavine, la thionine, la riboflavine, la proflavine, les chlorophylles, l'hématoporphyrine, le bleu de méthylène et leurs mélanges.

10 En pratique, le photosensibilisateur utilisable selon l'invention représente 0,00001% à 5% en poids total de la composition.

Le (ou les) actif(s) cosmétique(s) selon l'invention est (sont) choisi(s) parmi :

- \* les saccharides, les oligosaccharides, les polysaccharides hydrolysés ou non, modifiés ou non,
- 15 \* les acides aminés, les oligopeptides, les peptides, les protéines hydrolysées ou non, modifiées ou non, les polyacides aminés, les enzymes,
- \* les acides et alcools gras ramifiés ou non,
- \* les cires animales, végétales ou minérales,
- 20 \* les céramides et les pseudo-céramides,
- \* les acides organiques hydroxylés,
- \* les filtres UV,
- \* les antioxydants et les agents anti-radicaux libres,
- \* les chélatants,
- 25 \* les agents antipelliculaires,
- \* les agents régulateurs de séborrhée,
- \* les agents apaisants,
- \* les tensioactifs cationiques,
- \* les polymères cationiques, amphotères,
- 30 \* les silicones organomodifiées ou non,
- \* les huiles minérales, végétales ou animales,
- \* les polyisobutènes et poly( $\alpha$ -oléfines),
- \* les esters,
- \* les polymères anioniques solubles ou dispersés,
- 35 \* les polymères non-ioniques solubles ou dispersés,

- \* les agents réducteurs,
  - \* les matières colorantes, et notamment les colorants capillaires,
  - \* les agents moussants,
  - \* les agents filmogènes,
  - 5 \* les particules,
- et leurs mélanges.

D'une manière générale, les composés de type saccharides, oligosaccharides, polysaccharides hydrolysés ou non, modifiés ou non, utilisables dans la présente invention, sont choisis parmi ceux qui sont  
10 notamment décrits dans "Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, Third Edition, 1982, volume 3, pp. 896-900, et volume 15, pp 439-458", dans "Polymers in Nature, par E. A. MacGREGOR et C. T. GREENWOOD, Editions John Wiley & Sons, Chapter 6, pp 240-328, 1980" et dans l'Industrial Gums - Polysaccharides and their Derivatives, Edité par  
15 Roy L. WHISTLER, Second Edition, Edition Academic Press Inc.", le contenu de ces trois ouvrages étant totalement inclus dans la présente demande à titre de référence.

A titre d'exemples de saccharides, oligosaccharides, polysaccharides hydrolysés ou non, modifiés ou non, utilisables dans l'invention, on peut  
20 notamment citer les glucanes, les amidons modifiés ou non (tels que ceux issus, par exemple, de céréales comme le blé, le maïs ou le riz, de légumes comme le pois blond, de tubercules comme les pommes de terre ou le manioc) et différents du bêtaïne d'amidon tel que décrit ci-dessus, l'amylose, l'amylopectine, le glycogène les dextranes, les  $\beta$ -glucanes, les  
25 celluloses et leurs dérivés (méthylcelluloses, hydroxyalkylcelluloses, éthylhydroxyéthylcelluloses, carboxyméthyl-celluloses), les fructosanes, l'inuline, la levane, les mannanes, les xylanes, les lignines, les arabanes, les galactanes, les galacturonanes, la chitine, les glucuronoxylanes, les arabinoxylanes, les xyloglucanes, les galactomannanes, les glucomannanes,  
30 les acides pectiques et les pectines, l'acide alginique et les alginates, les arabinogalactanes, les carraghénines, les agars, les glycosaminoglucanes, les gommes arabiques, les gommes Tragacathe, les gommes Ghatti, les gommes Karaya, les gommes de caroube, les gommes de guar et les gommes de xanthane.

Comme acides aminés, on peut citer, par exemple, la cystéine, la lysine, l'alanine, la N-phénylalanine, l'arginine, la glycine, la leucine, et leurs mélanges. A titre d'oligopeptides, de peptides, de protéines hydrolysées ou non, modifiées ou non, que l'on peut utiliser selon l'invention, on peut  
5 notamment citer les hydrolysats de protéines de laine ou de soie, modifiées ou non, les protéines végétales telles que les protéines de blé.

Parmi les polyacides aminés utilisables, on peut citer la polylysine.

Parmi les enzymes utilisables, on peut citer les laccases, les peroxydases, les lipases, les protéases, les glycosidases, les dextranases,  
10 les uricases, la phosphatase alcaline.

Parmi les acides gras ramifiés ou non convenant dans la présente invention, on peut notamment citer les acides carboxyliques en C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>, tels que l'acide palmitique, l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide myristique, l'acide stéarique, l'acide laurique, et leurs mélanges. Les alcools gras  
15 utilisables dans la présente invention, comprennent notamment les alcools en C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub> comme, par exemple, les alcools palmitique, oléique, linoléique, myristique, stéarique et laurique.

Une cire, au sens de la présente invention, est un composé lipophile, solide à température ambiante (environ 25 °C), à changement d'état  
20 solide/liquide réversible, ayant une température de fusion supérieure à environ 40 °C et pouvant aller jusqu'à 200 °C, et présentant à l'état solide une organisation cristalline anisotrope. D'une manière générale, la taille des cristaux de la cire est telle que les cristaux diffractent et/ou diffusent la lumière, conférant à la composition qui les comprend un aspect trouble plus  
25 ou moins opaque. En portant la cire à sa température de fusion, il est possible de la rendre miscible aux huiles et de former un mélange homogène microscopiquement, mais en ramenant la température du mélange à la température ambiante, on obtient une recristallisation de la cire dans les huiles du mélange, détectable microscopiquement et macroscopiquement  
30 (opalescence).

A titre de cires utilisables dans la présente invention, on peut citer les cires d'origine animale telles que la cire d'abeille, le spermaceti, la cire de lanoline et les dérivés de lanoline ; les cires végétales telles que la cire de Carnauba, de Candellila, d'Ouricury, du Japon, le beurre de cacao ou les  
35 cires de fibres de liège ou de canne à sucre ; les cires minérales, par

exemple, de paraffine, de vaseline, de lignite ou les cires microcristallines ou les ozokérites.

Parmi les céramides, on peut citer en particulier les céramides des classes I, II, III et V selon la classification de DAWNING, et plus  
5 particulièrement la N-oléyldéshydrosphingosine.

Les acides organiques hydroxylés sont choisis parmi ceux bien connus et utilisés dans la technique. On peut notamment citer l'acide citrique, l'acide lactique, l'acide tartrique, l'acide malique.

Les filtres solaires actifs dans l'UV-A et/ou l'UV-B utilisables selon  
10 l'invention sont ceux bien connus de l'homme de métier. On peut notamment citer les dérivés du dibenzoylméthane tels que le 4-méthyldibenzoylméthane, le 4-isopropyldibenzoylméthane, le 4-tert-butyldibenzoylméthane, le 2,4-diméthyldibenzoylméthane, le 4-tert-butyl-4'-diisopropyldibenzoyl-méthane, l'acide p-amino-benzoïque et ses esters tels que le p-diméthylaminobenzoate  
15 de 2-éthylhexyle et le p-aminobenzoate d'éthyle N-propoxylé, les salicylates tels que le salicylate de triéthanolamine, les esters d'acide cinnamique tels que le 4-méthoxy-cinnamate de 2-éthylhexyle, le diisopropylcinnamate de méthyle, l'antranilate de menthyle, les dérivés de benzotriazole, les dérivés de triazine, les dérivés de  $\beta,\beta'$ -diphénylacrylate tels que le 2-cyano-3,3-  
20 diphénylacrylate de 2-éthylhexyle et le 2-cyano-3,3-diphénylacrylate d'éthyle, l'acide 2-phénylbenzimidazole-5-sulfonique et ses sels, les dérivés de benzophénone, les dérivés du benzylidène-camphre, les filtres siliconés, etc..

A titre d'antioxydants et d'agents anti-radicaux libres utilisables dans la présente invention, on peut citer, par exemple, l'acide ascorbique, des  
25 composés ascorbylés tels que le dipalmitate d'ascorbyle, la t-butylhydroquinone, les polyphénols tels que le phloroglucinol, le sulfite de sodium, l'acide érythorbique, les flavonoïdes.

Les chélatants peuvent être choisis notamment parmi l'EDTA (acide éthylènediaminetétraacétique) et ses sels tels que l'EDTA disodique et  
30 l'EDTA dipotassique, les composés phosphatés tels que le métaphosphate de sodium, l'hexamétaphosphate de sodium, le pyrophosphate tétrapotassique, les acides phosphoniques et leurs sels tels que les sels de l'acide éthylènediaminetétraméthylènephosphonique.

Les agents antipelliculaires sont choisis, par exemple, parmi :

- le chlorure de benzéthonium, le chlorure de benzalkonium, la chlorhexidine, la chloramine T, la chloramine B, la 1,3-dibromo-5,5-diméthylhydantoïne, la 1,3-dichloro 5,5-diméthylhydantoïne, la 3-bromo 1-chloro 5,5-diméthylhydantoïne, le N-chlorosuccinimide ;

5       - les dérivés de 1-hydroxy-2-pyridone tels que, par exemple, le 1-hydroxy-4-méthyl-2-pyridone, le 1-hydroxy-6-méthyl-2-pyridone et le 1-hydroxy-4,6-diméthyl-2-pyridone ;

- les trihalogénocarbamides ;

- le triclosan ;

10       - les composés azolés tels que le climbazole, le kétoconazole, le clotrinazole, l'econazole, l'isoconazole et le miconazole b ;

- les polymères antifongiques tels que l'amphotéricine B ou la nystatine ;

- les sulfures de sélénium ;

15       - le soufre sous ses différentes formes, le sulfure de cadmium, l'allantoïne, les goudrons de houille ou de bois et leurs dérivés en particulier, l'huile de cade, l'acide undécylénique, l'acide fumarique, les allylamines telles que la terbinafine.

On peut également les utiliser sous forme de leurs sels d'addition  
20 d'acides physiologiquement acceptables, notamment sous forme de sels d'acides sulfurique, nitrique, thiocyanique, chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, phosphorique, acétique, benzoïque, glycolique, acéturique, succinique, nicotinique, tartrique, maléique, palmitique, méthane sulfonique, propanoïque, 2-oxopropanoïque, propanedioïque, 2-hydroxy-1,4-  
25 butanedioïque, 3-phényl-2-propénoïque,  $\alpha$ -hydroxybenzèneacétique, éthanesulfonique, 2-hydroxyéthane-sulfonique, 4-méthylbenzènesulfonique, 4-amino-2-hydroxybenzoïque, 2-phénoxybenzoïque, 2-acétyloxybenzoïque, picrique, lactique, citrique, malique, oxalique et d'acides aminés.

Les agents antipelliculaires mentionnés ci-dessus peuvent aussi le cas  
30 échéant être utilisés sous forme de leurs sels d'addition de bases organiques ou inorganiques physiologiquement acceptables. Des exemples de bases organiques sont notamment les alcanolamines de faibles poids moléculaires telles que l'éthanolamine, la diéthanolamine, la N-éthyléthanolamine, la triéthanolamine, le diéthylaminoéthanol, le 2-amino-2-méthylpropanedione ;  
35 les bases non-volatiles telles que l'éthylènediamine, l'hexaméthylènediamine,

la cyclohexylamine, la benzylamine, la N-méthylpipérazine; les hydroxydes d'ammonium quaternaires, par exemple, le triméthylbenzyl hydroxyde ; la guanidine et ses dérivés, et particulièrement ses dérivés alkylés. Des exemples de bases inorganiques sont notamment les sels de métaux  
5 alcalins, comme le sodium ou potassium; les sels d'ammonium, les sels de métaux alcalino-terreux, comme le magnésium, calcium ; les sels de métaux di, tri ou tétravalents cationiques, comme le zinc, l'aluminium et le zirconium. Les alcanolamines, l'éthylènediamine et les bases inorganiques telles que les sels de métaux alcalins sont préférées.

10 Les agents régulateurs de séborrhée sont par exemple le succinylchitosane et la poly- $\beta$ -alanine.

Les agents apaisants sont par exemple l'azulène et l'acide glycyrrhétinique.

Les tensioactifs cationiques sont ceux bien connus en soi, tels que les  
15 sels d'amines grasses primaires, secondaires ou tertiaires, éventuellement polyoxyalkylénées ; les sels d'ammonium quaternaire tels que les chlorures ou les bromures de tétraalkylammonium, d'alkylamidoalkyl-trialkylammonium, de trialkylbenzylammonium, de trialkylhydroxy-alkylammonium ou d'alkylpyridinium ; les dérivés d'imidazoline.

20 Par "polymère cationique", on entend tout polymère contenant des groupements cationiques et/ou des groupements ionisables en groupements cationiques.

Les polymères cationiques utilisables conformément à la présente invention peuvent être choisis parmi tous ceux déjà connus en soi comme  
25 améliorant les propriétés cosmétiques des cheveux traités par des compositions détergentes, à savoir notamment ceux décrits dans la demande de brevet EP-A-0 337 354 et dans les demandes de brevets français FR-A- 2 270 846, 2 383 660, 2 598 611, 2 470 596 et 2 519 863.

Les polymères cationiques préférés sont choisis parmi ceux qui  
30 contiennent des motifs comportant des groupements amine primaires, secondaires, tertiaires et/ou quaternaires pouvant soit faire partie de la chaîne principale polymère, soit être portés par un substituant latéral directement relié à celle-ci.

Les polymères cationiques utilisés ont généralement une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 500 et  $5 \cdot 10^6$  environ, et de préférence comprise entre  $10^3$  et  $3 \cdot 10^6$  environ.

Parmi les polymères cationiques, on peut citer plus particulièrement les polymères du type polyamine, polyaminoamide et polyammonium quaternaire. Ce sont des produits connus.

Les polymères du type polyamine, polyaminoamide, polyammonium quaternaire, que l'on peut utiliser dans la composition de la présente invention, sont ceux décrits dans les brevets français n<sup>os</sup> 2 505 348 et 2 542 997. Parmi ces polymères, on peut citer :

(1) les homopolymères ou copolymères dérivés d'esters ou d'amides de l'acide acrylique ou méthacrylique ;

(2) les dérivés d'éthers de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaire décrits dans le brevet français 1 492 597 ;

(3) les dérivés de cellulose cationiques tels que les copolymères de cellulose ou les dérivés de cellulose greffés avec un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire, et décrits notamment dans le brevet US 4 131 576, tels que les hydroxyalkylcelluloses, comme les hydroxyméthyl-, hydroxyéthyl- ou hydroxypropyl-celluloses greffées notamment avec un sel de méthacryloyléthyl-triméthylammonium, de méthacrylamidopropyl-triméthylammonium ou de diméthyldiallylammonium ;

(4) les polysaccharides cationiques décrits plus particulièrement dans les brevets US 3 589 578 et 4 031 307 tels que les gommes de guar contenant des groupements cationiques trialkylammonium ;

(5) les polymères constitués de motifs pipérazinyle et de groupes divalents alkylène ou hydroxyalkylène à chaînes droites ou ramifiées, éventuellement interrompues par des atomes d'oxygène, de soufre, d'azote ou par des cycles aromatiques ou hétérocycliques, ainsi que les produits d'oxydation et/ou de quaternisation de ces polymères. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets français 2 162 025 et 2 280 361 ;

(6) les polyaminoamides solubles dans l'eau, tels que ceux notamment décrits dans les brevets français 2 252 840 et 2 368 508 ;

(7) les dérivés de polyaminoamides, par exemple, les polymères acide adipique/diakylaminohydroxyalkyldialkylène-triamine dans lesquels le groupe alkyle comporte de 1 à 4 atomes de carbone et désigne de préférence un

groupe méthyle, éthyle, propyle, et le groupe alkylène comporte de 1 à 4 atomes de carbone, et désigne de préférence le groupe éthylène. De tels polymères sont notamment décrits dans le brevet français 1 583 363.

(8) les polymères obtenus par réaction d'une polyalkylène-polyamine  
5 comportant deux groupements amine primaire et au moins un groupement amine secondaire, avec un acide dicarboxylique choisi parmi l'acide diglycolique et les acides dicarboxyliques aliphatiques saturés ayant de 3 à 8 atomes de carbone. Le rapport molaire entre la polyalkylène-polyamine et l'acide dicarboxylique étant compris entre 0,8 : 1 et 1,4 : 1 ; le  
10 polyaminoamide en résultant étant amené à réagir avec l'épichlorhydrine dans un rapport molaire d'épichlorhydrine par rapport au groupement amine secondaire du polyaminoamide compris entre 0,5 : 1 et 1,8 : 1. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets américains 3 227 615 et 2 961 347 ;

15 (9) les cyclopolymères d'alkyldiallylamine ou de dialkyldiallylammonium tels que l'homopolymère de chlorure de diméthyldiallyl-ammonium et les copolymères de chlorure de dialyldiméthylammonium et d'acrylamide ;

(10) les polymères de diammonium quaternaire présentant une masse moléculaire moyenne en nombre généralement comprise entre 1000 et  
20 100000, tels que, ceux décrits, par exemple, dans les brevets français 2 320 330, 2 270 846, 2 316 271, 2 336 434 et 2 413 907 et les brevets US 2 273 780, 2 375 853, 2 388 614, 2 454 547, 3 206.462, 2 261 002, 2 271 378, 3.874.870, 4.001.432, 3 929 990, 3 966 904, 4 005 193, 4 025 617, 4 025 627, 4 025 653, 4 026 945 et 4 027 020 ;

25 (11) les polymères de polyammonium quaternaire tels que ceux notamment décrits dans la demande de brevet EP-A-122 324 ;

(12) les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole tels que, par exemple, les produits commercialisés sous les dénominations Luviquat® FC 905, FC 550 et FC 370 par la société B.A.S.F. ;

30 (13) les polyamines comme le Polyquart® H vendu par HENKEL, référencées sous le nom de "POLYETHYLENEGLYCOL (15) TALLOW POLYAMINE" dans le dictionnaire CTFA ;

(14) les polymères réticulés de sels de méthacryloyloxyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)ammonium tels que ceux commercialisés sous le nom de

SALCARE® SC 92, SALCARE® SC 95 et SALCARE® SC 96 par la Société ALLIED COLLOIDS ; et leurs mélanges.

5 D'autres polymères cationiques utilisables dans le cadre de l'invention sont des protéines cationiques ou des hydrolysats de protéines cationiques, des polyalkylèneimines, en particulier des polyéthylèneimines, des polymères contenant des motifs vinylpyridine ou vinylpyridinium, des condensats de polyamines et d'épichlorhydrine, des polyuréylènes quaternaires et les dérivés de la chitine.

10 Les polymères amphotères utilisables conformément à l'invention peuvent être choisis parmi les polymères comportant des motifs B et C répartis statistiquement dans 1a chaîne polymère où B désigne un motif dérivant d'un monomère comportant au moins un atome d'azote basique et C désigne un motif dérivant d'un monomère acide comportant un ou plusieurs  
15 groupements carboxyliques ou sulfoniques ou bien B et C peuvent désigner des groupements dérivant de monomères zwitterioniques de carboxybétaïnes ou de sulfobétaïnes ; B et C peuvent également désigner une chaîne polymère cationique comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire, dans laquelle au moins l'un des  
20 groupements amine porte un groupement carboxylique ou sulfonique relié par l'intermédiaire d'un groupe hydrocarboné, ou bien B et C font partie d'une chaîne d'un polymère à motif éthylène-dicarboxylique dont l'un des groupements carboxyliques a été amené à réagir avec une polyamine comportant un ou plusieurs groupements amine primaire ou secondaire.

25 Les polymères amphotères répondant à la définition donnée ci-dessus que l'on préfère plus particulièrement, sont choisis parmi les polymères suivants :

(1) les polymères résultant de la copolymérisation d'un monomère dérivé d'un composé vinylique portant un groupement carboxylique tel que  
30 plus particulièrement l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'acide alpha-chloracrylique, et d'un monomère basique dérivé d'un composé vinylique substitué contenant au moins un atome basique tel que plus particulièrement les dialkylaminoalkylméthacrylate et acrylate, les dialkylaminoalkyl-méthacrylamide et acrylamide. De tels composés sont  
35 décrits dans le brevet américain n° 3 836 537. On peut également citer le

copolymère acrylate de sodium/chlorure d'acrylamidopropyltriméthyl-ammonium vendu sous la dénomination POLYQUART® KE 3033 par la Société HENKEL.

5 Le composé vinylique peut être également un sel de dialkyldiallylammonium tel que le chlorure de diéthylallyl-ammonium.

Les copolymères d'acide acrylique et de ce dernier monomère sont proposés sous les appellations MERQUAT® 280, MERQUAT® 295 et MERQUAT® PLUS 3330 par la société CALGON.

(2) les polymères comportant des motifs dérivant :

10 a) d'au moins un monomère choisi parmi les acrylamides ou les méthacrylamides substitués sur l'azote par un groupe alkyle,

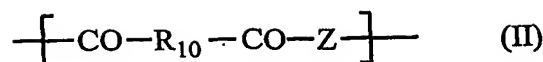
b) d'au moins un comonomère acide contenant un ou plusieurs groupements carboxyliques réactifs, et

15 c) d'au moins un comonomère basique tel que des esters à substituants amine primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire des acides acrylique et méthacrylique, et le produit de quaternisation du méthacrylate de diméthylaminoéthyle avec le sulfate de diméthyle ou de diéthyle.

20 Les acrylamides ou méthacrylamides N-substitués plus particulièrement préférés selon l'invention sont les groupements dont les groupes alkyle contiennent de 2 à 12 atomes de carbone et plus particulièrement le N-éthylacrylamide, le N-tertiobutylacrylamide, le N-tertioctylacrylamide, le N-octylacrylamide, le N-décylacrylamide, le N-dodécylacrylamide ainsi que les méthacrylamides correspondants.

25 Les comonomères acides sont choisis plus particulièrement parmi les acides acrylique, méthacrylique, crotonique, itaconique, maléique, fumarique ainsi que les monoesters d'alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone des acides ou des anhydrides maléique ou fumarique. Les comonomères basiques préférés sont des méthacrylates d'aminoéthyle, de butylaminoéthyle, de N,N'-diméthylaminoéthyle, de N-tertio-butylaminoéthyle. On utilise  
30 particulièrement les copolymères dont la dénomination CTFA (4ème Ed, 1991) est Octylacrylamide/ acrylates/butylaminoethylmethacrylate copolymer tels que les produits vendus sous la dénomination AMPHOMER® ou LOVOCRYL® 47 par la société NATIONAL STARCH.

35 (3) les polyaminoamides réticulés et alkylés partiellement ou totalement dérivant de polyaminoamides de formule générale :



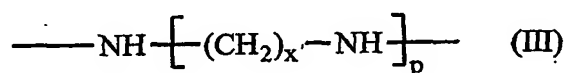
5

dans laquelle  $\text{R}_{10}$  représente un groupe divalent dérivé d'un acide dicarboxylique saturé, d'un acide aliphatique mono ou dicarboxylique à double liaison éthylénique, d'un ester d'un alcool inférieur ayant 1 à 6 atomes de carbone de ces acides ou d'un groupe dérivant de l'addition de l'un quelconque desdits acides avec une amine bis primaire ou bis dérivé

10

secondaire, et Z désigne un groupe d'une polyalkylène-polyamine bis-primaire, mono ou bis-secondaire et représente de préférence :

a) dans les proportions de 60 à 100 % en moles, le groupe



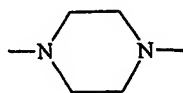
15

où  $x=2$  et  $p=2$  ou 3, ou bien  $x=3$  et  $p=2$

ce groupe dérivant de la diéthylène-triamine, de la triéthylène-tétraamine ou de la dipropylène-triamine;

20

b) dans les proportions de 0 à 40 % en moles, le groupe (III) ci-dessus, dans lequel  $x=2$  et  $p=1$  et qui dérive de l'éthylènediamine, ou le groupe dérivant de la pipérazine



25

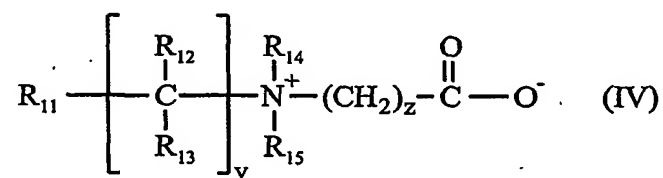
c) dans les proportions de 0 à 20 % en moles, le groupe  $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-$  dérivant de l'hexaméthylènediamine, ces polyaminoamines étant réticulées par addition d'un agent réticulant bifonctionnel choisi parmi les épihalohydrines, les diépoxydes, les dianhydrides, les dérivés bis insaturés, au moyen de 0,025 à 0,35 mole d'agent réticulant par groupement

30

amine du polyaminoamide et alcoylés par action d'acide acrylique, d'acide chloracétique ou d'une alcane-sulfone ou de leurs sels.

Les acides carboxyliques saturés sont choisis de préférence parmi les acides ayant 6 à 10 atomes de carbone tels que les acides adipique, 2,2,4-triméthyladipique et 2,4,4-triméthyladipique, téréphtalique, les acides à double liaison éthylénique comme, par exemple, les acides acrylique, méthacrylique, itaconique. Les alcane-sultones utilisées dans l'alcoylation sont de préférence la propane- ou la butane-sultone, les sels des agents d'alcoylation sont de préférence les sels de sodium ou de potassium.

(4) les polymères comportant des motifs zwitterioniques de formule :

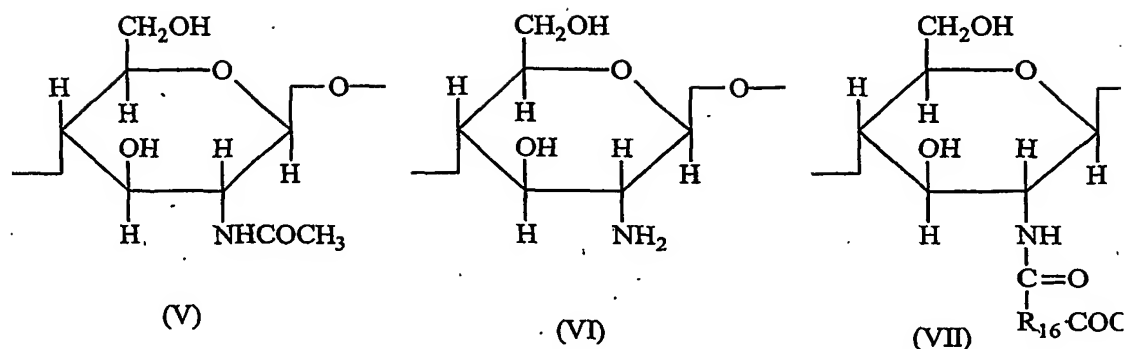


dans laquelle  $R_{11}$  désigne un groupement insaturé polymérisable tel qu'un groupement acrylate, méthacrylate, acrylamide ou méthacrylamide, y et z représentent chacun un nombre entier de 1 à 3,  $R_{12}$  et  $R_{13}$  représentent un atome d'hydrogène, un groupement méthyle, éthyle ou propyle,  $R_{14}$  et  $R_{15}$  représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle de telle façon que la somme des atomes de carbone dans  $R_{14}$  et  $R_{15}$  ne dépasse pas 10.

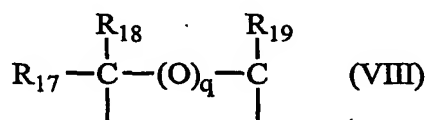
Les polymères comprenant de tels motifs peuvent également comporter des motifs dérivés de monomères non zwitterioniques tels que l'acrylate ou le méthacrylate de diméthyl- ou diéthylaminoéthyle, ou des acrylates ou méthacrylates d'alkyle, des acrylamides ou méthacrylamides, ou l'acétate de vinyle.

A titre d'exemple, on peut citer le copolymère de méthacrylate de méthyle et de diméthyl-carboxyméthylammonio-éthylméthacrylate de méthyle tel que le produit vendu sous la dénomination DIAFORMER<sup>®</sup> Z301 par la société SANDOZ.

(5) les polymères dérivés du chitosane comportant des motifs monomères répondant aux formules suivantes:



le motif (V) étant présent dans des proportions comprises entre 0 et 30 %, le motif (VI) dans des proportions comprises entre 5 et 50 % et le motif (VII) dans des proportions comprises entre 30 et 90 %, étant entendu que dans ce motif F, R<sub>16</sub> représente un groupe de formule:

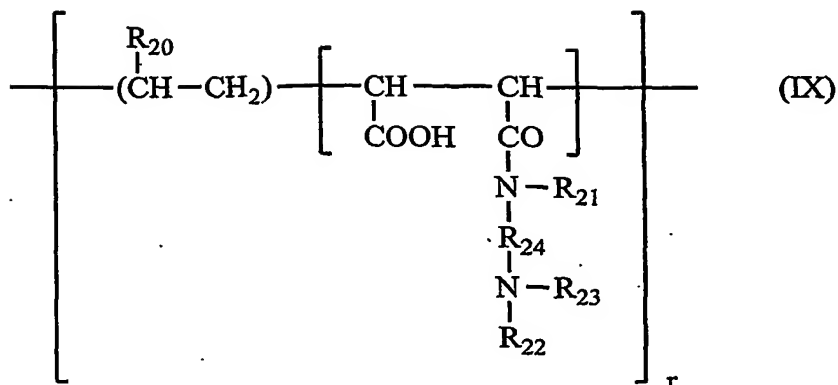


10 dans laquelle si  $q=0$ ,  $R_{17}$ ,  $R_{18}$  et  $R_{19}$ , identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un reste méthyle, hydroxyle, acétoxy ou amino, un reste monoalkylamine ou un reste dialkylamine éventuellement interrompus par un ou plusieurs atomes d'azote et/ou éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes amine, hydroxyle, carboxyle, alkylthio, sulfonique, un reste alkylthio dont le groupe alkyle porte un reste  
15 amino, l'un au moins des groupes  $R_{17}$ ,  $R_{18}$  et  $R_{19}$  étant dans ce cas un atome d'hydrogène ;

ou si  $q=1$ ,  $R_{17}$ ,  $R_{18}$  et  $R_{19}$  représentent chacun un atome d'hydrogène, ainsi que les sels formés par ces composés avec des bases ou des acides.

(6) Les polymères dérivés de la N-carboxyalkylation du chitosane  
20 comme le N-carboxyméthyl-chitosane ou le N-carboxybutyl-chitosane vendu  
sous la dénomination EVALSAN® par la société JAN DEKKER.

(7) Les polymères répondant à la formule générale (IX) décrits par exemple, dans le brevet français 1 400 366 :



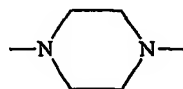
dans laquelle  $\text{R}_{20}$  représente un atome d'hydrogène, un groupe  $\text{CH}_3\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ , phényle,  $\text{R}_{21}$  désigne l'hydrogène ou un groupe alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle,  $\text{R}_{22}$  désigne l'hydrogène ou un groupe alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle,  $\text{R}_{23}$  désigne un groupe alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle ou un groupe répondant à la formule:  $-\text{R}_{24}-\text{N}(\text{R}_{22})_2$ ,  $\text{R}_{24}$  représentant un groupement  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ,  $\text{R}_{22}$  ayant les significations mentionnées ci-dessus, ainsi que les homologues supérieurs de ces groupes et contenant jusqu'à 6 atomes de carbone.

(8) Des polymères amphotères du type -D-X-D-X- choisis parmi:

a) les polymères obtenus par action de l'acide chloracétique ou le chloracétate de sodium sur les composés comportant au moins un motif de formule:



où D désigne un groupe



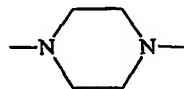
et X désigne le symbole E ou E', E ou E'; identiques ou différents, désignent un groupe bivalent qui est un groupe alkylène à chaîne droite ou ramifiée comportant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale non substituée ou substituée par des groupements hydroxyle, et pouvant comporter en outre des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, 1 à 3 cycles aromatiques et/ou hétérocycliques; les atomes d'oxygène, d'azote et de soufre étant présents sous forme de groupements éther, thioéther, sulfoxyde, sulfone, sulfonium, alkylamine, alcénylamine, des groupements hydroxyle,

benzylamine, oxyde d'amine, ammonium quaternaire, amide, imide, alcool, ester et/ou uréthane.

b) Les polymères de formule :



5 où D désigne un groupe



10 et X désigne le symbole E ou E' et au moins une fois E'; E ayant la signification indiquée ci-dessus et E' est un groupe bivalent qui est un groupe alkylène à chaîne droite ou ramifiée ayant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale, substitué ou non par un ou plusieurs groupes hydroxyle et comportant un ou plusieurs atomes d'azote, l'atome d'azote étant substitué  
15 et comportant obligatoirement une ou plusieurs fonctions carboxyle ou une ou plusieurs fonctions hydroxyle et bétainisées par réaction avec l'acide chloracétique ou du chloracétate de soude.

(9) Les copolymères alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)vinyléther/anhydride maléique modifié partiellement par semiamidification avec une  
20 N,N-dialkylaminoalkylamine telle que la N,N-diméthylaminopropyl-amine ou par semiestérification avec une N,N-dialcanolamine Ces copolymères peuvent également comporter d'autres comonomères vinyliques tels que le vinylcaprolactame.

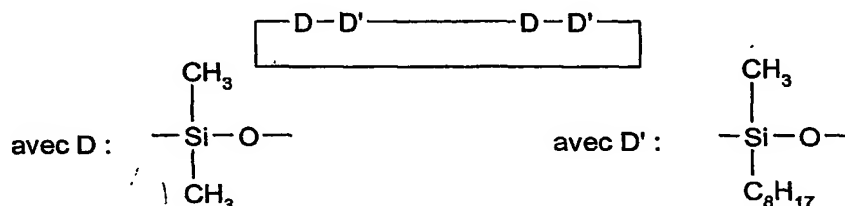
25 Les silicones utilisables conformément à l'invention peuvent être solubles ou insolubles dans l'eau, et elles peuvent être en particulier des polyorganosiloxanes insolubles dans l'eau; elles peuvent se présenter sous forme d'huiles, de cires, de résines ou de gommes.

Les organopolysiloxanes sont définis plus en détail dans l'ouvrage de Walter NOLL "Chemistry and Technology of Silicones" (1968) Academic  
30 Press. Elles peuvent être volatiles ou non volatiles.

Lorsqu'elles sont volatiles, les silicones sont plus particulièrement choisies parmi celles possédant un point d'ébullition compris entre 60° C et 260° C, et plus particulièrement encore parmi :

(i) les silicones cycliques comportant de 3 à 7 atomes de silicium et, de préférence, 4 à 5. Il s'agit, par exemple, de l'octaméthylcyclotétra-siloxane commercialisé notamment sous le nom de "VOLATILE SILICONE 7207" par UNION CARBIDE ou "SILBIONE 70045 V 2" par RHODIA, le  
 5 décaméthylcyclopentasiloxane commercialisé sous le nom de "VOLATILE SILICONE 7158" par UNION CARBIDE, "SILBIONE 70045 V 5" par RHODIA.

On peut également citer les cyclocopolymères du type diméthylsiloxane/méthylalkylsiloxane, tel que la "SILICONE VOLATILE FZ  
 10 3109" commercialisée par la société UNION CARBIDE, de structure chimique :



(ii) les silicones volatiles linéaires ayant 2 à 9 atomes de silicium et possédant une viscosité inférieure ou égale à  $5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  à  $25^\circ \text{C}$ . Il s'agit, par exemple, du décaméthyltétrasiloxane commercialisé notamment sous la dénomination "SH 200" par la société TORAY SILICONE. Des silicones entrant dans cette classe sont également décrites dans l'article publié dans  
 20 Cosmetics and toilettries, Vol. 91, Jan. 76, p. 27-32 - TODD & BYERS "Volatile Silicone fluids for cosmetics".

Parmi les silicones non volatiles, on peut notamment citer les polyalkylsiloxanes, les polyarylsiloxanes, les polyalkylarylsiloxanes, les gommes et les résines de silicones, les polyorganosiloxanes modifiés par  
 25 des groupements organofonctionnels.

Les silicones organomodifiées utilisables conformément à l'invention sont des silicones telles que définies précédemment et comportant dans leur structure un ou plusieurs groupements organofonctionnels fixés par l'intermédiaire d'un groupe hydrocarboné.

30 Parmi les silicones organomodifiées, on peut citer les polyorganosiloxanes comportant :

- des groupements polyéthylèneoxy et/ou polypropylèneoxy comportant éventuellement des groupements alkyle en C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> tels que les produits dénommés diméthicone-copolyol commercialisé par la société DOW CORNING sous la dénomination DC 1248 ou les huiles SILWET® L 722, L 7500, L 77, L 711 de la société UNION CARBIDE et l'alkyl(C<sub>12</sub>)-méthicone-copolyol commercialisée par la société DOW CORNING sous la dénomination Q2 5200 ;
  - des groupements aminés substitués ou non, comme les produits commercialisés sous la dénomination GP 4 Silicone Fluid et GP 7100 par la société GENESEE ou les produits commercialisés sous les dénominations Q2 8220 et DOW CORNING 929 ou 939 par la société DOW CORNING. Les groupements aminés substitués sont en particulier des groupements aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;
  - des groupements thiols, comme les produits commercialisés sous les dénominations "GP 72 A" et "GP 71" de GENESEE ;
  - des groupements alcoxylés, comme le produit commercialisé sous la dénomination "SILICONE COPOLYMER F-755" par SWS SILICONES et ABIL WAX® 2428, 2434 et 2440 par la société GOLDSCHMIDT ;
  - des groupements hydroxylés, comme les polyorganosiloxanes à fonction hydroxyalkyle décrits dans la demande de brevet français FR-A-85 16334 ;
  - des groupements acyloxyalkyle tels que, par exemple, les polyorganosiloxanes décrits dans le brevet US-A-4957732.
  - des groupements anioniques du type acide carboxylique comme, par exemple, dans les produits décrits dans le brevet EP 186 507 de la société CHISSO CORPORATION, ou du type alkyl-carboxylique comme ceux présents dans le produit X-22-3701E de la société SHIN-ETSU ; 2-hydroxyalkylsulfonate ; 2-hydroxyalkylthiosulfate tels que les produits commercialisés par la société GOLDSCHMIDT sous les dénominations "ABIL® S201" et "ABIL® S255".
  - des groupements hydroxyacylamino, comme les polyorganosiloxanes décrits dans la demande EP 342 834. On peut citer, par exemple, le produit Q2-8413 de la société DOW CORNING.
- On peut notamment citer comme huiles d'origine végétale, l'huile d'amande douce, l'huile d'avocat, l'huile de ricin, l'huile d'olive, l'huile de

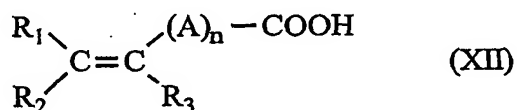
jojoba, l'huile de tournesol, l'huile de germes de blé, l'huile de sésame, l'huile d'arachide, l'huile de pépins de raisin, l'huile de soja, l'huile de colza, l'huile de carthame, l'huile de coprah, l'huile de maïs, l'huile de noisette, le beurre de karité, l'huile de palme, l'huile de noyau d'abricot, l'huile de calophyllum ;  
 5 comme huile d'origine animale, le perhydrosqualène ; comme huiles d'origine minérale, l'huile de paraffine et l'huile de vaseline.

Les polyisobutènes et poly( $\alpha$ -oléfines) sont choisis parmi ceux bien connus dans la technique.

Comme exemples d'esters, on peut notamment citer les esters  
 10 d'acides gras comme le myristate d'isopropyle, le palmitate d'iso-propyle, le palmitate de 2-éthylhexyle, l'huile de Purcellin (octanoate de stéaryle), l'isononanoate d'isononyle ou d'isostéaryle, le lanolate d'isopropyle, et leurs mélanges.

Les polymères anioniques généralement utilisés dans la présente  
 15 invention sont des polymères comportant des groupes dérivés d'acides carboxylique, sulfonique ou phosphorique, et présentant une masse moléculaire en poids comprise entre 500 et 5 000 000.

Les groupements carboxyliques sont apportés par des monomères monoacides ou diacides carboxyliques insaturés tels que ceux répondant à  
 20 la formule :



dans laquelle n est un nombre entier de 0 à 10, A désigne un  
 25 groupement méthylène, éventuellement relié à l'atome de carbone du groupement insaturé ou au groupement méthylène voisin lorsque n est supérieur à 1, par l'intermédiaire d'un hétéroatome tel que oxygène ou soufre, R<sub>1</sub> désigne un atome d'hydrogène, un groupement phényle ou benzyle, R<sub>2</sub> désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur  
 30 ou carboxyle, R<sub>3</sub> désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur, un groupement -CH<sub>2</sub>-COOH, phényle ou benzyle.

Dans la formule (XII) ci-dessus, un groupement alkyle inférieur comporte de préférence de 1 à 4 atomes de carbone et désigne en particulier, les groupements méthyle et éthyle.

Les polymères anioniques à groupements carboxyliques préférés selon l'invention sont :

- 5 A) les homo- ou copolymères d'acide acrylique ou méthacrylique ou leurs sels, et en particulier les produits vendus sous les dénominations VERSICOL<sup>®</sup> E ou K par la société ALLIED COLLOID, ULTRAHOLD<sup>®</sup> par la société BASF Les copolymères d'acide acrylique et d'acrylamide vendus sous la forme de leur sel de sodium sous les dénominations RETEN<sup>®</sup> 421, 423 ou 425 par la Société HERCULES, les sels de sodium des acides polyhydroxycarboxyliques.
- 10 B) Les copolymères des acides acrylique ou méthacrylique avec un monomère monoéthylénique tel que l'éthylène, le styrène, les esters vinyliques, les esters d'acide acrylique ou méthacrylique, éventuellement greffés sur un polyalkylène-glycol tel que le polyéthylène-glycol, et éventuellement réticulés. De tels polymères sont décrits en particulier dans le
- 15 brevet français 1 222 944 et la demande allemande n° 2 330 956, les copolymères de ce type comportant dans leur chaîne un motif acrylamide éventuellement N-alkylé et/ou hydroxyalkylé tels que décrits notamment dans les demandes de brevets luxembourgeois 75370 et 75371 ou proposés sous la dénomination QUADRAMER<sup>®</sup> par la Société AMERICAN CYANAMID. On
- 20 peut également citer les copolymères d'acide acrylique et de méthacrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> et le copolymère d'acide méthacrylique et d'acrylate d'éthyle vendu sous la dénomination LUVIMER<sup>®</sup> MAEX par la société BASF.
- C) les copolymères dérivés d'acide crotonique tels que ceux comportant dans leur chaîne des motifs acétate ou propionate de vinyle, et
- 25 éventuellement d'autres monomères tels que les ester allylique ou méthallylique, éther vinylique ou ester vinylique d'un acide carboxylique saturé, linéaire ou ramifié, à longue chaîne hydrocarbonée, tels que ceux comportant au moins 5 atomes de carbone, ces polymères pouvant éventuellement être greffés et réticulés, ou encore un ester vinylique,
- 30 allylique ou méthallylique d'un acide carboxylique  $\alpha$  ou  $\beta$ -cyclique. De tels polymères sont décrits entre autres dans les brevets français numéros 1 222 944, 1 580 545, 2 265 782, 2 265 781, 1 564 110 et 2 439 798. Des produits commerciaux entrant dans cette classe sont les résines 28-29-30, 26-13-14 et 28-13-10 vendues par la société NATIONAL STARCH.

D) Les polymères dérivés d'acides ou d'anhydrides maléique, fumarique, itaconique avec des esters vinyliques, des éthers vinyliques, des halogénures vinyliques, des dérivés phénylvinyliques, l'acide acrylique et ses esters ; ces polymères peuvent être estérifiés. De tels polymères sont décrits  
5 en particulier dans les brevets US 2 047 398, 2 723 248, 2 102 113, le brevet GB 839 805, et notamment ceux vendus sous les dénominations GANTREZ® AN ou ES par la société ISP.

Des polymères entrant également dans cette classe sont les copolymères d'anhydrides maléique, citraconique, itaconique et d'un ester  
10 allylique ou méthallylique comportant éventuellement un groupement acrylamide, méthacrylamide, une  $\alpha$ -oléfine, des esters acryliques ou méthacryliques, des acides acryliques ou méthacryliques ou la vinylpyrrolidone dans leur chaîne, les fonctions anhydrides sont monoestérifiées ou monoamidifiées. Ces polymères sont par exemple décrits  
15 dans les brevets français 2 350 384 et 2 357 241 de la demanderesse.

E) Les polyacrylamides comportant des groupements carboxylates.

Les polymères comprenant les groupements sulfoniques sont des polymères comportant des motifs vinylsulfonique, styrène-sulfonique, naphthalène-sulfonique ou acrylamido-alkylsulfonique.

20 Ces polymères peuvent être notamment choisis parmi :

- les sels de l'acide polyvinylsulfonique ayant une masse moléculaire comprise entre environ 1 000 et 100 000 ainsi que les copolymères avec un comonomère insaturé tel que les acides acrylique ou méthacrylique, et leurs esters, ainsi que l'acrylamide ou ses dérivés, les éthers vinyliques et la  
25 vinylpyrrolidone ;

- les sels de l'acide polystyrène-sulfonique, les sels de sodium, ayant une masse moléculaire d'environ 500 000 et d'environ 100 000 vendus respectivement sous les dénominations Flexan® 500 et Flexan® 130 par National Starch. Ces composés sont décrits dans le brevet FR 2198719 ;

30 - les sels d'acides polyacrylamide-sulfoniques tels que ceux mentionnés dans le brevet US 4 128 631, et plus particulièrement l'acide polyacrylamidoéthylpropane-sulfonique vendu sous la dénomination COSMEDIA POLYMER® HSP 1180 par Henkel.

Selon l'invention, les polymères anioniques sont de préférence choisis  
35 parmi les copolymères d'acide acrylique tels que le terpolymère acide

acrylique/acrylate d'éthyle/N-tertiobutylacrylamide vendu sous la  
dénomination ULTRAHOLD STRONG<sup>®</sup> par la société BASF, les  
copolymères dérivés d'acide crotonique tels que les terpolymères acétate de  
vinyle/tertio-butylbenzoate de vinyle/acide crotonique et les terpolymères  
5 acide crotonique/acétate de vinyle/néododécanoate de vinyle vendus sous la  
dénomination Résine 28-29-30 par la société NATIONAL STARCH, les  
polymères dérivés d'acides ou d'anhydrides maléique, fumarique, itaconique  
avec des esters vinyliques, des éthers vinyliques, des halogénures  
vinyliques, des dérivés phénylvinyliques, l'acide acrylique et ses esters tels  
10 que le copolymère méthylvinyléther/anhydride maléïque monoestérifié vendu  
sous la dénomination GANTREZ<sup>®</sup> ES 425 par la société ISP, les  
copolymères d'acide méthacrylique et de méthacrylate de méthyle vendus  
sous la dénomination EUDRAGIT<sup>®</sup> L par la société ROHM PHARMA, le  
copolymère d'acide méthacrylique et d'acrylate d'éthyle vendu sous la  
15 dénomination LUVIMER<sup>®</sup> MAEX par la société BASF, le copolymère acétate  
de vinyle/acide crotonique vendu sous la dénomination LUISET<sup>®</sup> CA 66 par  
la société BASF et le terpolymère acétate de vinyle/acide  
crotonique/polyéthylèneglycol sous la dénomination ARISTOFLEX<sup>®</sup> A par la  
société BASF.

20 Selon l'invention, on peut également utiliser les polymères anioniques  
sous forme de latex ou de pseudolatex, c'est-à-dire sous forme d'une  
dispersion aqueuse de particules de polymères insolubles.

A titre de polymères non ioniques utilisables selon la présente  
invention, on peut notamment citer :

- 25 - les homopolymères de vinylpyrrolidone ;
- les copolymères de vinylpyrrolidone et d'acétate de vinyle ;
- les polyalkyloxazolines telles que les polyéthylloxazolines proposées  
par la société DOW CHEMICAL sous les dénominations PEOX<sup>®</sup> 50 000,  
PEOX<sup>®</sup> 200 000 et PEOX<sup>®</sup> 500 000 ;
- 30 - les homopolymères d'acétate de vinyle tels que le produit proposé  
sous le nom de APPRETAN<sup>®</sup> EM par la société HOECHST ou le produit  
proposé sous le nom de RHODOPAS<sup>®</sup> A 012 par la société RHONE  
POULENC ;

- les copolymères d'acétate de vinyle et d'ester acrylique tels que le produit proposé sous le nom de RHODOPAS<sup>®</sup> AD 310 de RHONE POULENC ;
- les copolymères d'acétate de vinyle et d'éthylène comme le produit  
5 proposé sous le nom de APPRETAN<sup>®</sup> TV par la société HOECHST ;
- les copolymères d'acétate de vinyle et d'ester maléique, par exemple de maléate de dibutyle tels que le produit proposé sous le nom de APPRETAN<sup>®</sup> MB EXTRA par la société HOECHST ;
- les copolymères de polyéthylène et d'anhydride maléique ;
- 10 - les homopolymères d'acrylates d'alkyle et les homopolymères de méthacrylates d'alkyle tels que le produit proposé sous la dénomination MICROPEARL<sup>®</sup> RQ 750 par la société MATSUMOTO ou le produit proposé sous la dénomination LUHYDRAN<sup>®</sup> A 848 S par la société BASF ;
- les copolymères d'esters acryliques tels que, par exemple, les  
15 copolymères d'acrylates d'alkyle et de méthacrylates d'alkyle comme les produits proposés par la société ROHM & HAAS sous les dénominations PRIMAL<sup>®</sup> AC-261 K et EUDRAGIT<sup>®</sup> NE 30 D, par la société BASF sous les dénominations ACRONAL<sup>®</sup> 601, LUHYDRAN<sup>®</sup> LR 8833 ou 8845, par la société HOECHST sous les dénominations APPRETAN<sup>®</sup> N 9213 ou N921 2 ;
- 20 - les copolymères d'acrylonitrile et d'un monomère non ionique choisi, par exemple, parmi le butadiène et les (méth)acrylates d'alkyle; on peut citer les produits proposés sous les dénominations NIPOL<sup>®</sup> LX 531 8 par la société NIPPON ZEON ou ceux proposés sous la dénomination CJ 0601 8 par la société ROHM & HAAS ;
- 25 - les polyuréthanes tels que les produits proposés sous les dénominations ACRY SOL<sup>®</sup> RM 1020 ou ACRY SOL<sup>®</sup> RM 2020 par la société ROHM & HAAS, les produits URAFLEX<sup>®</sup> XP 401 UZ, URAFLEX<sup>®</sup> XP 402 UZ par la société DSM RESINS ;
- les copolymères d'acétate d'alkyle et d'uréthane tels que le produit  
30 8538-33 par la société NATIONAL STARCH ;
- les polyamides tels que le produit ESTAPOR<sup>®</sup> LO 11 proposé par la société RHONE POULENC ;
- les gommes de guar non ioniques chimiquement modifiées ou non modifiées.

Les gommes de guar non ioniques non modifiées sont, par exemple, les produits vendus sous la dénomination VIDO GUM<sup>®</sup> GH 175 par la société UNIPLECTINE et sous la dénomination JAGUAR<sup>®</sup> C par la société MEYHALL.

Les gommes de guar non-ioniques modifiées, utilisables selon l'invention, sont de préférence modifiées par des groupements hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>. On peut mentionner à titre d'exemple, les groupements hydroxyméthyle, hydroxyéthyle, hydroxypropyle et hydroxybutyle.

Ces gommes de guar sont bien connues de l'état de la technique et peuvent, par exemple, être préparées en faisant réagir des oxydes d'alcènes correspondants, tels que, par exemple, des oxydes de propylène, avec la gomme de guar de façon à obtenir une gomme de guar modifiée par des groupements hydroxypropyle.

De telles gommes de guar non-ioniques éventuellement modifiées par des groupements hydroxyalkyle sont, par exemple, vendues sous les dénominations commerciales JAGUAR<sup>®</sup> HP8, JAGUAR<sup>®</sup> HP60 et JAGUAR<sup>®</sup> HP120, JAGUAR<sup>®</sup> DC 293 et JAGUAR<sup>®</sup> HP 105 par la société MEYHALL, ou sous la dénomination GALACTASOL<sup>®</sup> 4H4FD2 par la société AQUALON.

Les groupes alkyle des polymères non ioniques comportent de préférence de 1 à 6 atomes de carbone.

Les agents réducteurs peuvent être choisis parmi les thioacides et leurs sels (acide thioglycolique ou thiolactique, cystéine ou cystéamine), les sulfites de métaux alcalins ou alcalinoterreux, les sucres réducteurs tels que le glucose, la vitamine C et ses dérivés, les dérivés d'acide sulfinique, les phosphines.

Les quantités de ces différents actifs cosmétiques sont celles classiquement utilisées dans les domaines considérés, par exemple de 0,001 à 30 % du poids par rapport au poids total de la composition.

La composition selon l'invention peut également comprendre un solvant ou un mélange de solvants cosmétiquement acceptables.

Par cosmétiquement acceptables, on entend au sens de l'invention des solvants physiologiquement acceptables, non toxiques et susceptibles d'être appliqués sur la peau ou les cheveux des êtres humains.

Comme solvants utilisables selon l'invention, on peut notamment citer, l'eau, les alcools, de préférence les alcanols inférieurs en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> et notamment l'éthanol, le propanol et l'isopropanol, les polyols tels que le

propylène glycol, l'hexylèneglycol, la glycérine et le pentanediol, les éthers de polyols, et leurs mélanges.

Le (ou les) solvant(s) représente(nt) généralement 0,1% à 99% du poids total de la composition.

5 Le pH des compositions selon l'invention est de préférence compris entre 2 et 12, et encore plus préférentiellement entre 3 et 11.

La composition de l'invention peut en outre contenir des adjuvants classiques tels que les parfums, les charges, les ajusteurs de pH (acides ou basiques), et les conservateurs.

10 Les quantités de ces différents adjuvants de la composition selon l'invention sont celles classiquement utilisées en cosmétique.

Bien entendu, l'homme du métier veillera à choisir les éventuels adjuvants complémentaires et/ou leur quantité de telle manière que les propriétés avantageuses de la composition selon l'invention ne soient pas ou  
15 substantiellement pas altérées par l'adjonction envisagée.

La présente invention a également pour objet un procédé de traitement des matières kératiniques comprenant l'application sur lesdites matières kératiniques d'une composition telle que définie ci-dessus, et l'irradiation de cette composition pour obtenir un dépôt réticulé.

20 En particulier, la présente invention concerne un procédé de traitement des matières kératiniques comprenant les étapes suivantes :

a) application sur les matières kératiniques d'une composition cosmétique selon l'invention telle que définie ci-dessus, et

25 b) irradiation de ladite composition sur les matières kératiniques pour réticuler la composition.

La composition peut être appliquée sur les matières kératiniques humides ou sèches, propres ou non. On procède de préférence, à un séchage des matières kératiniques après application de la composition et avant irradiation.

30 On peut également inclure dans le procédé, préalablement ou postérieurement à l'étape b) d'irradiation une pause à température ambiante, ou sous chaleur, ou sous lumière rouge.

Enfin, le procédé peut comprendre, préalablement à l'étape b) d'irradiation, une étape de masquage partiel des matières kératiniques, et,  
35 postérieurement à l'étape b) d'irradiation, une étape de rinçage, ou lorsque

les matières kératiniques sont des cheveux, une étape de shampooinage ou de coiffage.

On peut aussi réaliser des motifs sur les matières kératiniques. De préférence, le procédé comprend, dans le cas d'une réalisation de tels motifs, une étape de séchage préalablement à l'étape de masquage partiel desdites matières kératiniques et postérieurement à l'étape d'application de la composition. Ainsi, en pratique, on sèche après application de la composition, puis on masque une partie du substrat par exemple avec du papier d'aluminium, et on irradie l'ensemble de la zone. On réalise ensuite un rinçage. Dans le cas des cheveux, ce rinçage peut être suivi d'un shampooinage.

Cette technique de masquage permet en particulier d'obtenir des effets cosmétiques localisés par action ultérieure d'actifs cosmétiques (par exemple colorants) présentant une affinité sélective pour les zones traitées par l'irradiation.

L'irradiation est de préférence une irradiation avec un rayonnement dans l'UVA ou dans le domaine visible, et encore plus préférentiellement un rayonnement dans l'UVA.

Par irradiation dans le domaine visible, on entend au sens de la présente invention, soit une irradiation réalisée avec un dispositif approprié (laser ou lampes), soit la simple action de la lumière solaire.

Lorsque les matières kératiniques sont des cheveux, le procédé selon l'invention peut comprendre préalablement ou postérieurement à l'étape b) d'irradiation, une étape de mise en forme des cheveux, par exemple à l'aide de pinces, ou de bigoudis...

Lorsque le (ou les) composé(s) comportant au moins un groupe photodimérisable selon l'invention est (sont) également thermodimérisable(s), on peut mettre en œuvre les différents procédés décrits ci-dessus en remplaçant l'étape d'irradiation par une étape de chauffage entre 40 et 200°C.

Avantageusement, les matières kératiniques sont des cheveux ou des ongles.

L'exemple suivant illustre l'invention sans toutefois en limiter la portée. Les quantités sont données, sauf indication contraire, en pourcentages massiques.

EXEMPLE

On utilise une dispersion aqueuse D d'un polymère de type polyvinylacétate partiellement saponifié et portant des groupes stilbazolium,  
5 adsorbé sur des particules de polyvinylacétate.

Cette dispersion comporte un extrait sec de 40 %.

Nous réalisons, à partir de cette dispersion aqueuse D, la composition suivante :

	Dispersion D	11.25 g
10	Diméthicone Copolyol (commercialisé par Zshimmer Schwarz, sous le nom de SKINOTAN S10)	0.5 g
	Eau	qsp 100g

15 On applique 0.3 g de cette composition par g de cheveux.

La mèche est malaxée, peignée et séchée au sèche-cheveux.

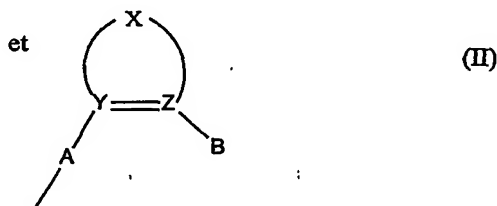
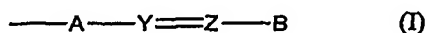
La mèche est irradiée à 360 nm pendant 10s pour une énergie totale de 50 mJ/cm<sup>2</sup>, ou placée à la lumière du jour pendant 15 minutes.

20 On note un dépôt sur la mèche qui est résistant à au moins 5 shampooings successifs.

## REVENDICATIONS

1. Composition cosmétique pour le traitement des matières  
kératiniques comprenant au moins un actif cosmétique, caractérisée en ce  
5 qu'elle comprend en outre au moins un composé comportant au moins un  
groupe photodimérisable, ce composé présentant une masse moléculaire  
supérieure à 500g/mol.

2. Composition cosmétique selon la revendication 1, caractérisée en  
ce que le (ou les) groupe(s) photodimérisable(s) est (sont) choisi(s) parmi les  
10 radicaux monovalents de formules :



dans lesquelles :

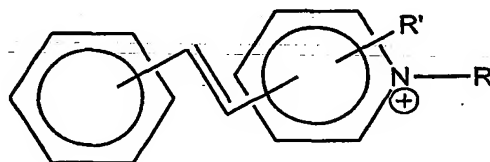
- 15 - Y et Z désignent indépendamment l'un de l'autre un atome de carbone ou d'azote,
- A est un groupe de liaison divalent choisi parmi les radicaux alkylènes, les radicaux cycloaromatiques, les radicaux hétérocycliques, les radicaux carbonyles, les radicaux alcénylènes  
20 et leurs combinaisons,
- B est un groupe monovalent choisi parmi les radicaux alkyles, les radicaux cycloaromatiques, les radicaux hétérocycliques, les radicaux carbonyles, les radicaux alcényles et leurs combinaisons,
- X est un groupe divalent choisi parmi les radicaux alkylènes, les  
25 radicaux cycloaromatiques, les radicaux hétérocycliques, les radicaux carbonyles, les radicaux alcénylènes et leurs combinaisons, et

chacun des groupes cités pouvant éventuellement être substitués par  
un ou plusieurs groupements choisi(s) parmi les groupements alkyles,  
30 hydroxy, amino, mono ou dialkylamino, halogènes, aryles, carboxy,

alcoxy, alcoxycarbonyles, hydrogénocarbonyles, sulfonato, amide, acyles.

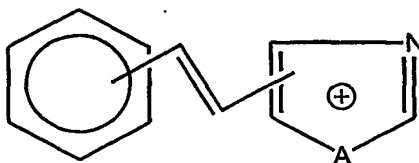
3. Composition cosmétique selon la revendication 2, caractérisée en ce que le (ou les) groupe(s) photodimérisable(s) est (sont) choisi(s) parmi les radicaux monovalents des composés suivants :

- stilbène,
- styrylpyridinium (stilbazolium) de formule :



où

- R représente l'atome d'hydrogène, un groupement alkyle ou hydroxyalkyle, et
- R' représente l'atome d'hydrogène ou un groupement alkyl,
- styrylazolium de formule :



où A désigne un atome de soufre, un atome d'oxygène, ou un groupement  $\text{NR}'$  ou  $\text{C(R')}_2$ , R et R' étant tels que définis précédemment,

- styrylpyrazine,
- chalcone ,
- (thio)cinnamate et (thio)cinnamamide,
- maléimide,
- (thio)coumarine,
- thymine,
- uracile,
- butadiène
- anthracène,
- pyridone,

- pyrrolizinone,
- sels d'acridizinium,
- furanone,
- phénylbenzoxazole, et
- leurs dérivés.

4. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle est exempte de photoinitiateur.

5. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le (ou les) groupe(s) photodimérisable(s) est (sont) greffé(s) sur un composé support.

6. Composition cosmétique selon la revendication 5, caractérisée en ce que le composé support est choisi parmi les polymères poly(vinylques) et les polydiorganosiloxanes

7. Composition cosmétique selon la revendication 6, caractérisée en ce que les polymères poly(vinylques) sont choisis parmi les poly(acétate de vinyle), de préférence partiellement saponifiés.

8. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le (ou les) composé(s) comportant au moins un groupe photodimérisable est un polymère soluble ou dispersé dans la composition.

9. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composé comportant au moins un groupe photodimérisable est adsorbé sur des particules de polymère, elles-mêmes dispersées dans la composition.

10. Composition cosmétique selon la revendication 9, caractérisée en ce que les particules sont des particules de polymères vinylques.

11. Composition cosmétique selon la revendication 10, caractérisée en ce que le polymère (poly)vinyle est un poly(acétate de vinyle).

12. Composition cosmétique selon la revendication 9, caractérisée en ce qu'il s'agit de dispersions aqueuses d'un polymère de type polyvinylacétate partiellement saponifié et portant des groupes stilbazolium, mis en présence, notamment mélangé, avec des particules de polyvinylacétate.

13. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composé comportant au moins un groupe photodimérisable représente 0,01 à 25%, de préférence 0,1 à 20%, et mieux 1 à 15% du poids total de la composition.

5 14. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre une quantité efficace d'au moins un photosensibilisateur.

15 15. Composition cosmétique selon la revendication 13, caractérisée en ce que le (ou les) photosensibilisateur(s) est (sont) choisi(s) parmi la thioxanthone, le rose de Bengale, la phloxine, l'éosine, l'érythrosine, la fluorescéine, l'acriflavine, la thionine, la riboflavine, la proflavine, les chlorophylles, l'hématoporphyrine, le bleu de méthylène et leurs mélanges.

15 16. Composition cosmétique selon la revendication 14 ou 15, caractérisée en ce que le (ou les) photosensibilisateur(s) représente(nt) 0,00001% à 5% du poids total de la composition.

20 17. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le (ou les) actif(s) cosmétique(s) est (sont) choisi(s) parmi les saccharides, les oligosaccharides, les polysaccharides hydrolysés ou non, modifiés ou non ; les acides aminés, les oligopeptides, les peptides, les protéines hydrolysées ou non, modifiées ou non, les polyacides aminés, les enzymes ; les acides et alcools gras ramifiés ou non ; les cires animales, végétales ou minérales ; les céramides et les pseudo-céramides ; les acides organiques hydroxylés ; les filtres UV ; les antioxydants et les agents anti-radicaux libres ; les chélatants ; les agents antipelliculaires ; les agents régulateurs de séborrhée ; les agents apaisants ; les tensioactifs cationiques ; les polymères cationiques, amphotères ; les silicones organomodifiées ou non ; les huiles minérales, végétales ou animales ; les polyisobutènes et poly( $\alpha$ -oléfines) ; les esters ; les polymères anioniques solubles ou dispersés ; les polymères non-ioniques solubles ou dispersés ; les agents réducteurs ; les matières colorantes ; les agents moussants ; les agents filmogènes ; les particules ; et leurs mélanges.

35 18. Composition cosmétique selon la revendication 17, caractérisée en ce que le (ou les) actif(s) cosmétique(s) représente(nt) 0,001 à 30 % du poids total de la composition.

19. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un solvant ou un mélange de solvants cosmétiquement acceptables.

20. Composition cosmétique selon la revendication 19, caractérisée en ce que le solvant est choisi parmi l'eau, les alcools, les polyols, les éthers de polyols et leurs mélanges.

21. Composition cosmétique selon la revendication 20, caractérisée en ce que les alcools sont des alcanols inférieurs en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, et de préférence choisis parmi l'éthanol, le propanol et l'isopropanol.

22. Composition cosmétique selon la revendication 20, caractérisée en ce que les polyols sont choisis parmi le propylène glycol, l'hexylèneglycol, la glycérine, et le pentanediol.

23. Composition cosmétique selon l'une des revendications 19 à 22, caractérisée en ce que le (ou les) solvant(s) représente(nt) 0,1% à 99% du poids total de la composition.

24. Composition cosmétique, caractérisée en ce qu'elle présente un pH compris entre 2 et 12, et de préférence entre 3 et 11.

25. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un adjuvant choisi parmi les parfums, les charges, les ajusteurs de pH, et les conservateurs.

26. Procédé de traitement des matières kératiniques comprenant les étapes suivantes :

a) application sur les matières kératiniques d'une composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 24, et

b) irradiation de ladite composition sur les matières kératiniques pour réticuler la composition.

27. Procédé selon la revendication 26, caractérisé en ce qu'il comprend, préalablement à l'étape d'irradiation et postérieurement à l'étape d'application, un séchage des matières kératiniques.

28. Procédé selon la revendication 26 ou 27, caractérisé en ce qu'il comprend préalablement ou postérieurement à l'étape (b) d'irradiation une pause à température ambiante, ou sous chaleur, ou sous lumière rouge.

29. Procédé selon l'une des revendications 26 à 28, caractérisé en ce qu'il comprend, préalablement à l'étape (b) d'irradiation, une étape de

masquage partiel des matières kératiniques et, postérieurement à l'étape (b) d'irradiation, une étape de rinçage, ou lorsque les matières kératiniques sont des cheveux, une étape de shampooinage ou de coiffage.

5 30. Procédé selon la revendication 29, caractérisé en ce qu'il comprend, préalablement à l'étape de masquage partiel des matières kératiniques et postérieurement à l'étape d'application de la composition, une étape de séchage des matières kératiniques.

31. Procédé selon l'une quelconque des revendications 26 à 30, caractérisé en ce que l'irradiation est une irradiation avec un rayonnement  
10 dans l'UVA ou dans le domaine visible, et de préférence un rayonnement dans l'UVA.

32. Procédé selon l'une quelconque des revendications 26 à 31, caractérisé en ce que, lorsque les matières kératiniques sont des cheveux, il comprend, en outre, préalablement ou postérieurement à l'étape (b)  
15 d'irradiation, une étape de mise en forme des cheveux.

33. Procédé selon l'une quelconque des revendications 26 à 31, caractérisé en ce que le (ou les) composé(s) comportant au moins un groupe photodimérisable est (sont) également thermodimérisable(s), et en ce que  
20 l'étape d'irradiation est remplacée par une étape de chauffage entre 40 et 200°C.

34. Procédé selon l'une quelconque des revendications 26 à 33, caractérisé en ce que les matières kératiniques sont des cheveux ou des ongles.